

INTERNET COOPERATION TRE, /

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 08 March 2001 (08.03.01)	
International application No.: PCT/JP00/05870	Applicant's or agent's file reference: MCI00P275A
International filing date: 30 August 2000 (30.08.00)	Priority date: 31 August 1999 (31.08.99)
Applicant: WATANABE, Hiroyoshi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
30 August 2000 (30.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年3月8日 (08.03.2001)

PCT

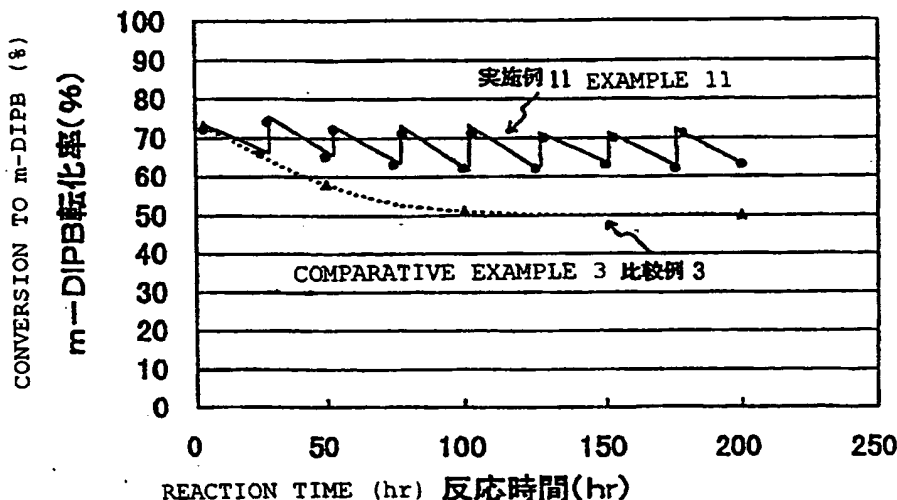
(10) 国際公開番号
WO 01/16062 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 15/44, (72) 発明者; および
5/333, B01J 38/06, 23/94 // C07B 61/00 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡部 恭吉
(WATANABE, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒299-0124 千葉県市原市有秋台東3-2-C5-104 Chiba (JP). 松下達己
(MATSUSHITA, Tatsumi) [JP/JP]; 〒592-0014 大阪府高石市綾園3-11-18 Osaka (JP). 青木 忍 (AOKI, Shinobu) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西
2-4-C37-106 Chiba (JP). 永井 直 (NAGAI, Naoshi) [JP/JP]; 〒260-0834 千葉県千葉市中央区今井1-2-16
Chiba (JP). 久保山久春 (KUBOYAMA, Hisaharu) [JP/JP]; 〒244-0842 神奈川県横浜市栄区飯島町
2070-4-23 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05870
- (22) 国際出願日: 2000年8月30日 (30.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/244670 1999年8月31日 (31.08.1999) JP
特願平11/320411 1999年11月11日 (11.11.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 金田 暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF DEHYDROGENATING TRIISOPROPYLBENZENE AND DIISOPROPYLBENZENE

(54) 発明の名称: トリイソプロピルベンゼンおよびジイソプロピルベンゼンの脱水素方法



m-DIPB 転化率の経時変化
CHANGE WITH TIME OF CONVERSION TO m-DIPB

(57) Abstract: An economical and industrial method for dehydrogenating triisopropylbenzene to produce diisopropylisopropenylbenzene, isopropylideneisopropenylbenzene, and/or triisopropenylbenzene, which comprises using a solid catalyst consisting mainly of an iron compound and a potassium compound or a solid catalyst consisting mainly of an iron compound, a potassium compound, and a magnesium compound as a catalyst for the dehydrogenation to conduct the reaction. The dehydrogenation of triisopropylbenzene or diisopropylbenzene with the aid of either of the solid catalysts is continuously conducted with intervals of catalyst regeneration with steam, oxygen, or air. Thus, the life of the catalyst is prolonged. The dehydrogenation method is economical and is suitable for and superior in industrial production.

[続葉有]

WO 01/16062 A1

BEST AVAILABLE COPY



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約:

トリイソプロピルベンゼンからジイソプロピルイソプロベニルベンゼン、イソプロピルジイソプロベニルベンゼンおよびまたはトリイソプロベニルベンゼンを製造する脱水素触媒として、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒、もしくは鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒を用いて反応させることにより、経済的かつ工業的なトリイソプロピルベンゼンの脱水素方法が提供される。

トリイソプロピルベンゼンまたはジイソプロピルベンゼンの脱水素において、上述の固体触媒を用い、スチームあるいは酸素や空気による再生期間を設けた断続的反応を実施することにより、該触媒の寿命を延ばした経済的かつ工業的な脱水素方法を提供でき、産業上優位である。

明 細 書

トリイソプロピルベンゼンおよびジイソプロピルベンゼンの脱水素方法

技術分野

本発明は、トリイソプロピルベンゼン（以下、TIPBと略する）およびジイソプロピルベンゼンの脱水素方法に関する。

詳しくは、TIPBをスチームの存在下に高温気相で脱水素し、ジイソプロピルイソプロペニルベンゼン（以下、DIPiPeBと略する）、イソプロピルジイソプロペニルベンゼン（以下、IPDIPeBと略する）および／またはトリイソプロペニルベンゼン（以下、TiPeBと略する）を製造する方法に関するものであり、また、ジイソプロピルベンゼンをスチームの存在下に高温気相で脱水素し、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンを製造する方法に関するものである。

DIPiPeB、IPDIPeB、TiPeB、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンは有機合成の中間体として、あるいは、機能性高分子のモノマー成分として有用な化合物である。

背景技術

これまで、芳香族炭化水素を脱水素して、脱水素された芳香族炭化水素を製造するプロセスは、従来多くの文献に記載されている。例えばエチルベンゼンを脱水素してスチレンを合成するプロセスは、鉄系の触媒を用いて工業的に実施されている。

しかしながら、TIPBを脱水素してDIPiPeB、IPDIPeBおよび／またはTiPeBを経済的に製造する方法は知られていない。

一方、これまで、ジイソプロピルベンゼンを脱水素する触媒については多数提案されている。例えば銅－クロム触媒（CA、14、7383h）、鉄－クロム－カリウム触媒（日産ガードラー触媒（株）社G64）（USP3,429,941号公報）、鉄－クロム－カリウム－マグネシウム触媒（CA、81、169877z）、熔融ヨウ化リチウムまたはヨウ化鉛触媒（CA、86、55085

n)等が知られている。

また、ジイソプロピルベンゼンの精製方法（特開昭59-65029号公報、特開昭60-204733号公報）も知られているが、脱水素触媒及び詳細な反応条件については記載されていない。

これまで公知の触媒は、活性及び触媒寿命の問題から、工業的に実施するには未だ満足できるものではなく、さらに、溶融ヨウ化リチウムまたはヨウ化鉛触媒以外の全ての触媒はクロムを含有しているため、環境問題を考慮すると廃触媒として処理する場合に多大な費用が発生するという問題点を有するため、工業的に優れた触媒とは言い難い。また、溶融ヨウ化リチウムまたはヨウ化鉛触媒を用いる場合は、溶融状態の触媒の取扱方法に問題を有する。

これら反応条件に関しては、脱水素反応の代表的な例としてスチレンの製造を挙げると、平衡的理由あるいは触媒上の炭素質の除去を目的とし、スチームで希釈して反応が行われている。そのスチームの量は、原料であるエチルベンゼンに対して、重量比1程度で供給されている。また、触媒寿命に関しては年一回のプラント定修で交換が行われている程度であると推測されるが、これまでのジイソプロピルベンゼンあるいはトリイソプロピルベンゼンの脱水素反応における触媒寿命に関する知見では、到底、工業化に繋がるものではないようである。

このように、触媒寿命に問題が存在する場合、触媒の交換による触媒コスト増及び廃触媒の処理、あるいは触媒交換作業による運転停止、反応器開放等が必要となり、経済的に不利なプロセスとなる。

発明の開示

本発明の課題は、経済的かつ工業的なTIPBおよびジイソプロピルベンゼンの脱水素方法を提供することであり、さらに、クロムを触媒成分としない環境調和型の触媒を用い、触媒劣化を回避し、連続的な安定運転方法を提供することにある。

本発明者らは上記問題点を解決するため鋭意検討を行った結果、原料のTIPBを脱水素する際に、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒、または、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固

体触媒を用いて反応させることにより、高収率、高選択率で目的物であるDIP IPeB、IPDIPeBおよび／またはTIPeBを得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

また本発明者らは、鉄化合物およびカリウム化合物主成分とする固体触媒、または、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒の存在下、スチームあるいは酸素や空気による触媒再生期間を設けて原料のジイソプロピルベンゼンまたはトリイソプロピルベンゼンを断続的に供給し、反応させることにより、触媒寿命が向上すると共に選択率を高いレベルで維持しつつ、しかもその目的物であるイソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼン、あるいはジイソプロピルイソプロペニルベンゼン、イソプロピルジイソプロペニルベンゼンおよび／またはトリイソプロペニルベンゼンが高収率で得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、TIPBをスチームおよび固体触媒の存在下に高温気相で脱水素し、DIP IPeB、IPDIPeBおよび／またはTIPeBを製造する方法において、固体触媒が鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とするものであるTIPBの脱水素方法であり、また、本発明は、前記固体触媒が、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とするものであるTIPBの脱水素方法である。

また本発明は、トリイソプロピルベンゼンをスチームおよび固体触媒の存在下に高温気相で脱水素し、ジイソプロピルイソプロペニルベンゼン、イソプロピルジイソプロペニルベンゼンおよび／またはトリイソプロペニルベンゼンを製造する方法であって、

- 1) 該固体触媒が、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒、もしくは鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒であり、かつ、
 - 2) トリイソプロピルベンゼンの断続的な供給により反応期間と触媒再生期間との組合せを行う、
- トリイソプロピルベンゼンの脱水素方法である。

上記反応期間においてはトリイソプロピルベンゼンとスチームの2成分が該固

体触媒に接触し、上記触媒再生期間においてはスチームのみが該固体触媒に接触する。

さらに本発明は、ジイソプロピルベンゼンをスチームおよび固体触媒の存在下に高温気相で脱水素し、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンを製造する方法であって、

1) 該固体触媒が、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒、もしくは鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒であり、かつ、

2) ジイソプロピルベンゼンの断続的な供給により反応期間と触媒再生期間との組合せを行う、

ジイソプロピルベンゼンの脱水素方法である。

上記反応期間においては、ジイソプロピルベンゼンとスチームの2成分が該固体触媒に接触し、上記触媒再生期間においてはスチームのみが該固体触媒に接触する。

図面の簡単な説明

図1は、スチームによる触媒再生を行った場合と行わない場合のメタージイソプロピルベンゼン転化率の経時変化を示す。

図2は、スチームによる触媒再生を行った場合と行わない場合の1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン転化率の経時変化を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明では、原料となるTIPBは、工業的には、プロピレンとベンゼンからクメンを製造する際の副生物として得られ、蒸留精製により本発明の原料として使用可能である。

また、原料となるジイソプロピルベンゼンとしてはメタージイソプロピルベンゼンおよびパラージイソプロピルベンゼンも使用できる。メタージイソプロピルベンゼンを使用した場合にはメタージイソプロペニルクメンおよびメタージイソプロペニルベンゼンが製造でき、またパラージイソプロピルベンゼンを使用した場

合にはパラ-イソプロペニルクメンおよびパラ-ジイソプロペニルベンゼンが製造できる。これらの、ジイソプロピルベンゼン類は、工業的には、プロピレンとベンゼンからクメンを製造する際の副生成物として得られ、蒸留精製により本発明の原料として使用可能である。

本発明では、原料であるジイソプロピルベンゼンあるいはTIPBをスチームおよび固体触媒の存在下で脱水素させるが、この固体触媒とは、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒、あるいは鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒である。

ここで鉄化合物の例としては、酸化鉄が通常使用され、カリウム化合物としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、酸化カリウム、硝酸カリウム等が使用できる。また、マグネシウム化合物の例としては、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等が例示できる。

鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒中、鉄化合物およびカリウム化合物の好ましい割合（重量%）は、 Fe_2O_3 として35～85%、 K_2CO_3 として10～55%である。また、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする場合の好ましい割合は、 Fe_2O_3 として35～85%、 K_2CO_3 として10～55%、 MgCO_3 として1～15%である。

さらに、本発明で使用される固体触媒は、主成分である鉄化合物およびカリウム化合物、または、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物の他に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、銅化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含有することで、活性および選択性の面においてさらに好ましい。これら化合物の好ましい含有量は、これらの酸化物として0.1～20%である。

ここでアルカリ金属化合物の例としては、リチウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムの酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等が例示でき、アルカリ土類金属化合物の例としては、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムの酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等が例示できる。また希土類金属化合物の

例としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム等の酸化物、硫化物、ハロゲン化物、水酸化物、硝酸塩等が例示でき、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、銅化合物の例としては、それぞれモリブデン、ジルコニウム、亜鉛、マンガン、銅の酸化物、硝酸塩、ハロゲン化物等が例示できる。

これらの固体触媒は、市場で容易に入手できる。鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒としては、たとえば日産ガードラー触媒（株）社製の G-64I、G-64F、G-84B を使用することができる。また好適に使用することのできる鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒としては、TIPB の脱水素の場合には、例えば、日産ガードラー触媒（株）社製の G-64J、G-64JX、Regular G-84C、G-84、G-84E、Styromax-4、Styromax-5 および Styromax-Plus 等が使用できる。また、ジイソプロピルベンゼンの脱水素の場合は、例えば、日産ガードラー触媒（株）社製の G-64J、G-64JX、Regular G-84C、G-84C、G-84D、G-84E、Styromax-1、Styromax-3、Styromax-4、Styromax-5 および Styromax-plus 等が使用できる。

TIPB の脱水素に際しては、反応器内の触媒層の温度を 480~650℃、好ましくは、510~600℃、さらに好ましくは、520~580℃ の範囲に保つことが好ましい。本発明の説明において、「触媒層」は、触媒を包含する領域を意味し、狭義の「層」だけでなく、例えばハニカムや流動床など、いかなる触媒配置をも含む。該触媒層温度が 480℃ より低い温度では反応しても進行が遅いという点で不利であり、また 650℃ より高い温度で反応させると触媒の劣化が起こり、さらには原料および生成物の分解等が起こり、収率低下するなどの問題が発生する恐れがあるという点で不利である。ジイソプロピルベンゼンの脱水素反応に際しては、反応器内の触媒層温度を 500~650℃、好ましくは、510~600℃、さらに好ましくは、520~580℃ の範囲に保つことが好ましい。該触媒層温度が 500℃ より低い温度では反応しても進行が遅いという点で不利であり、また 650℃ より高い温度で反応させると触媒の劣化が起こり

、さらには原料および生成物の分解等が起こり、収率が低下するなどの問題が発生する恐れがあるという点で不利である。

TIPBまたはジイソプロピルベンゼンの脱水素に用いられる反応器は、特に限定されるものではないが、例えば、等温型反応器、断熱型反応器などが挙げられ、等温型の反応器の場合には、触媒層温度を510～600℃に設定するのが適している。また、通常のエチルベンゼンの脱水素反応に多用されている断熱型の反応器の場合には、触媒層の入口温度を580℃に満たない温度に設定し、さらに触媒層を2～3層に分離し、加熱スチームを分割フィードするなどの手段で触媒層温度の等温化を実施すると好結果を得ることが出来る。

TIPBの触媒層への供給量は、液空間速度LHSVで示すと好ましくは0.01～1.4、より好ましくは0.01～1.0、さらに好ましくは0.05～0.5の範囲である。ジイソプロピルベンゼンの触媒層への供給量は、液空間速度LHSVで示すと好ましくは0.01～1.4、より好ましくは0.1～1.0、さらに好ましくは0.2～0.8の範囲である。

本発明において、スチームの存在下とは、反応器における触媒層に原料であるTIPBあるいはジイソプロピルベンゼンとともにスチームを供給することである。TIPBの脱水素反応に際し、触媒層に原料TIPBとともに供給するスチームの量は、TIPBに対する重量比で好ましくは5～80倍、より好ましくは10～60倍、さらに好ましくは20～50倍の範囲である。ジイソプロピルベンゼンの脱水素に際し、供給するスチームの量は、ジイソプロピルベンゼンに対する重量比で3～60の範囲が好ましい。これらの範囲よりスチームの使用量が少ないと触媒の活性が低い上、コーキングによる触媒劣化が著しくなる恐れがあるという点で不利である。また、この範囲よりもスチーム使用量が多いと触媒活性は良好で、触媒の劣化も抑制できるが、エネルギー的に不利になるとともに、反応器の容積効率が悪くなるという点でも不利である。さらにまた、スチームが多い場合、例えば前記重量比が70の場合は、その機構は明らかではないが、過剰スチームの使用により、触媒の転化率が安定せず、次第に活性を示さなくなる恐れもあるという点で不利である。

TIPB、ジイソプロピルベンゼンのいずれの脱水素反応の場合にも、反応圧

力は、低い方が平衡的に好適であり、通常好ましくは、絶対圧で0.01~0.5MPa、より好ましくは、0.03~0.2MPaの範囲である。

TIPBを脱水素して得られたDIPiPeB、IPDiPeBおよび/またはTiPeBの混合液、あるいはジイソプロピルベンゼンを脱水素して得られたイソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンの混合液を安定に保存するため重合禁止剤を添加することができる。

また、混合液から蒸留により、DIPiPeB、IPDiPeB、TiPeB成分に分別した単成分液、あるいはイソプロペニルクメン、ジイソプロペニルベンゼンに分別した単成分液を得ることができる。蒸留に用いられる蒸留塔は、特に限定されるものではないが、例えば充填塔、棚段塔、泡鐘塔等が挙げられる。蒸留方式は、特に限定されるものでないが、例えば連続式、回分式等が挙げられる。

これらのDIPiPeB、IPDiPeB、TiPeB、イソプロペニルクメン、ジイソプロペニルベンゼンの単成分液を安定に保存するため上記と同様に重合禁止剤を添加することができる。

重合禁止剤の例としては、ジフェニルピクリルヒドラジル、2,4-ジニトロフェノール、4-ヒドロキシー-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン N-オキサイド、N-(3-N-オキシアニリノ-1,3-ジメチルプチリデン)アニリンオキシド、パラベンゾキノン、パラターシャリーブチルカテコール、ニトロソベンゼン、ピクリン酸、ジチオベンゾイルジスルフィド、塩化銅(II)等が例示できる。

これら重合禁止剤の使用量は特に限定されるものではないが、通常TIPBの脱水素により得られたDIPiPeB、IPDiPeB、TiPeBの混合液、または、ジイソプロピルベンゼンを脱水素して得られたイソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンの混合液、あるいは蒸留により分別したこれらの単成分液に対する重量比で好ましくは0.01ppm~1%、より好ましくは0.1~1000ppm、さらに好ましくは1~500ppmの範囲である。これらの重合禁止剤は単独で使用しても良く、組み合わせて使用してもよい。

触媒劣化の程度は、図1に示すように、縦軸にメタ-ジイソプロピルベンゼン

(m-DIPB) 転化率、横軸に反応経過時間をとると明らかとなる。図1において、メタ-ジイソプロピルベンゼンに対するスチームの量を10として反応を行った場合に、再生期間を設けないと100時間程度まで徐々に転化率が低下し、その後は安定しているように見えるが、幾らかは低下が起こっているようである。一方、断続的に再生期間を設けて行った場合は、その都度触媒活性がフレッシュな状態に戻り、再び高活性を示すことになる。従って、反応時間200hrでの原料転化量を比較すると、再生期間を設けて行った方が多くなり、製品収率が高くなることが明らかである。

この再生操作としては、その期間ジイソプロピルベンゼンのフィードをストップするだけで、容易に触媒再生が達成される。しかもスチームの流量及び温度も反応条件と全く同様で問題は生じない。又、再生時間も0.2~1hr程度で十分であり、図1のように、反応を25hr行い、その後1hrの再生を行うことで、触媒活性が再生され、再び初期活性同等の反応成績を示すことがわかる。

触媒再生にはスチームに代えて、酸素あるいは空気を用いることが可能であり、この場合には反応器へのジイソプロピルベンゼンは勿論のこと水（スチーム）のフィードはストップしなければならないが、排水処理などを考慮して考えると、酸素あるいは空気による再生方法も実現可能である。酸素の供給量は、GHSVで、好ましくは1000~15000、より好ましくは2000~12000、さらに好ましくは3700~9000である。また、空気の供給量は、GHSVで、好ましくは2000~30000、より好ましくは4000~25000、さらに好ましくは7500~20000である。供給量がこれら範囲より少ないと触媒再生が進みづらくなるという点で不利であり、多い場合にはコストの面で不利である。

反応期間と触媒再生期間を繰り返すような運転を考えると、反応器は1系列でジイソプロピルベンゼンを断続フィードするプロセスと、さらに2系列以上、すなわち、全系列が全て触媒再生を行っているような場合を設けず、触媒再生期間を各系列でずらして行う連続プロセスにより、効率よく生産を行うことが可能となる。

いつ反応を止めて触媒再生を開始するかを判断する条件については、特に制限

はなく、反応装置の運転状況、運転スケジュール、あるいは運転コスト等を勘案して、適宜決めることができる。例えば、触媒活性が初期活性から2～3割低下したら触媒再生を開始するといった管理が可能である。

また触媒再生時間も適宜決定できるが、本発明によれば、特にスチームで再生する場合、反応停止から反応再開までの時間を大幅に短縮することができる。なぜなら、従来技術においては、触媒を再生するにあたり、いったんプラントをシャットダウンして原料及びスチームを止めた後、触媒再生を行なっていたが、本発明によれば、シャットダウンすることなく、スチームの供給は一定条件に保ったまま、反応と触媒再生を連続して行なうことができるからである。

ここではジイソプロピルベンゼンの脱水素反応を例に説明したが、反応と触媒再生を繰り返すことは、TIPBの脱水素反応においても上記と同様に有効である。

以下、実施例により本発明の方法を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記の全ての例において反応は大気圧下でおこなった。

実施例1

内径21.5mmのステンレススチール製のチューブ外側を均一に加熱する方式の反応管を用いて、反応を実施した。上記反応管に日産ガードラー触媒(株)社製のG-84触媒(鉄-カリウム-マグネシウム-セリウム-モリブデン-カルシウムを触媒成分として含む)を、粒径0.5mmに粉碎して40ml充填し、触媒層の上部に粒径2mmのステアタイトボール30mlを充填して予熱層とした。

反応を始めるに際し、電気炉で触媒層温度および予熱層温度を560℃に加熱した。次いで、1, 3, 5-TIPBを6g/hr、水を240g/hrで予熱層に供給し、気化、蒸発させてから触媒層に導入した。この時の1, 3, 5-TIPBの液空間速度LHSV値は0.16であった。

反応開始3時間後から、反応管留出物を捕集し、その重量と組成を分析した結

果、1, 3, 5-TIPBの転化率は90%であり、1, 3-ジイソプロピル-5-イソプロペニルベンゼン（以下、1, 3-DIP-5-IPeBと略する）の収率は12%、1-イソプロピル-3, 5-ジイソプロペニルベンゼン（以下、1-IP-3, 5-DIPeBと略する）の収率は23%、1, 3, 5-TIPeBの収率は54%であった。

実施例2

触媒として、日産ガードラー触媒（株）社製のStyromax-4触媒（鉄-カリウム-マグネシウム-および他成分を触媒成分として含む）に変更した以外は、実施例1と同様に行った。その結果、1, 3, 5-TIPBの転化率は99%であり、1, 3-DIP-5-IPeBの収率は1%、1-IP-3, 5-DIPeBの収率は11%、1, 3, 5-TIPeBの収率は80%であった。

実施例3

触媒として、日産ガードラー触媒（株）社製のStyromax-Plus触媒（鉄-カリウム-マグネシウム-および他成分を触媒成分として含む）に変更した以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPBの転化率は99%であり、1, 3-DIP-5-IPeBの収率は1%、1-IP-3, 5-DIPeBの収率は10%、1, 3, 5-TIPeBの収率は82%であった。

実施例4

触媒として、日産ガードラー触媒（株）社製のG64JX触媒（鉄-カリウム-マグネシウム-セリウム-モリブデンを触媒成分として含む）に変更した以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPBの転化率は88%、1, 3-DIP-5-IPeBの収率は16%、1-IP-3, 5-DIPeBの収率は28%、1, 3, 5-TIPeBの収率は40%であった。

比較例1

触媒として、日揮化学（株）社製のN-401触媒（クロム-マグネシウム-アルミナを触媒成分として含む）に変更した以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPBの転化率は25%、1, 3-DIP-5-IPeBの収率は14%、1-IP-3, 5-DIPeBの収率は8%、1, 3, 5-TIPeBの収率は1%であった。

比較例2

触媒として、堺化学（株）社製のST-200触媒（銅-クロムを主成分として含む）に変更した以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPBの転化率は23%、1, 3-DIP-5-IPeBの収率は13%、1-IP-3, 5-DIPeBの収率は6%、1, 3, 5-TIPeBの収率は0%であった。

実施例6

触媒層の温度を下記（表1）に示す温度に変えた他は実施例2と同様に反応させた。結果を表1に示す。

表1

触媒層 温度 (℃)	1,3,5-TIPB 転化率 (%)	1,3-DIP-5-IPe B 収率 (%)	1- IP-3,5-DIPeB 収率 (%)	1,3,5-TIPeB 収率 (%)
520	50	25	23	1
540	95	8	21	62
560	99	1	10	80
600	100	0	9	78

実施例7

1, 3, 5-TIPBの液空間速度LHSV（1, 3, 5-TIPB/水の流

量比は一定)を下記(表2)の様に変わて反応させた他は実施例2と同様に行つた。結果を表2に示す。

表2

LHSV(Hr ⁻¹)	0.01	0.16	0.5	1
1,3,5-TIPB転化率(%)	100	99	75	50
1,3-DIP-5-IPeB収率(%)	1	1	26	25
1-IP-3,5-DIPeB収率(%)	12	10	25	23
1,3,5-TIPeB収率(%)	82	80	20	1

実施例8

1, 3, 5-TIPBの液空間速度LHSV (1, 3, 5-TIPB/水の流量比は一定)を1.5とした以外は実施例7と同様に行つた。その結果、1, 3, 5-TIPBの転化率は15%、1, 3-DIP-5-IPeBの収率は7%、1-IP-3, 5-DIPeBの収率は6%、1, 3, 5-TIPeBの収率は0%であった。

実施例9

スチームと1, 3, 5-TIPBの供給比(Wt/Wt)を下記(表3)の様に変わて反応させた他は実施例3と同様に行つた。結果を表3に示す。

表3

水/1,3,5-TIPB(wt/wt)	10	20	40	60
1,3,5-TIPB転化率(%)	73	90	99	100
1,3-DIP-5-IPeB収率(%)	23	13	1	1
1-IP-3,5-DIPeB収率(%)	23	26	10	11
1,3,5-TIPeB収率(%)	18	43	80	83

実施例10

スチームと1, 3, 5-TIPBの供給比 (W_t/W_t) を2とした以外は、実施例9と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPBの転化率は30%、1, 3-DIP-5-IPEBの収率は13%、1-IP-3, 5-DIPEBの収率は12%、1, 3, 5-TIPEBの収率は0%であった。

実施例11

内径21.5mmのステンレススチール製のチューブ外側を均一に加熱する方式の反応管を用いて、反応を実施した。上記反応管に日産ガードラー触媒(株)社製のStyromax-plus触媒(鉄-カリウム-マグネシウム-および他成分を触媒成分として含む)を、粒径0.5-2mmに粉碎して20ml(24.5g)充填し、触媒層の上部に粒径2mmのステアタイトボール30mlを充填して予熱層とした。

反応を始めるに際し、電気炉で触媒層温度および予熱層温度を540℃に加熱した。次いで、メタ-ジイソプロピルベンゼン(以下、m-DIPBと略記する。)を6g/hr、水を60g/hrで予熱層に供給し、気化、蒸発させてから触媒層に導入した。この時の液空間速度LHSV値は0.35であった。

反応は25時間連続で実施した後、水の流量、反応器温度はそのままにm-DIPBのフィードのみを1時間ストップして触媒再生期間とした。次いでm-DIPBのフィードを再スタートして反応を行った。このような反応-触媒再生の期間を繰り返し、トータルで200時間(触媒再生期間を除く)の反応を実施してm-DIPB転化率の測定を行った。反応成績は、反応管流出物を捕集し、反応開始3時間後、25時間後にその重量と組成を分析した結果、m-DIPB転化率と反応時間の関係を表4及び図1に示す。

比較例3

触媒の再生期間を設けることなく、連続的に反応した他は実施例11と同様にを行った。反応開始3時間後、50時間後、100時間後、200時間後にその重量と組成を分析した結果、m-DIPB転化率はそれぞれ73、58、51、50%であった。

実施例 1 2

実施例 1 1 において、*m*-DIPB に変えてパラジイソプロピルベンゼンを使用した以外は、実施例 1 1 と同様に反応を行った。結果を表 4 に示す。

比較例 4

触媒の再生期間を設けることなく、連続的に反応した他は実施例 1 2 と同様にを行った。反応開始 3 時間後、50 時間後、100 時間後、200 時間後にその重量と組成を分析した結果、パラジイソプロピルベンゼン転化率はそれぞれ 75、55、53、53% であった。

実施例 1 3

触媒再生期間のスチームフィードに代え酸素 (GHSV=5000) を用いた他は実施例 1 1 と同様にを行った。結果を表 4 に示す。

実施例 1 4

触媒再生期間のスチームフィードに代え空気 (GHSV=20000) を用いた他は実施例 1 1 と同様にを行った。結果を表 4 に示す。

実施例 1 5

実施例 1 1 における反応装置を 2 系列とし、それぞれの触媒再生期間を 1 3 時間づつずらして、交互に触媒再生期間を設けた他は実施例 1 1 と同様にを行った。結果を表 4 に示す。

表 4

反応時間(Hr)	3	25	28	50	53	75	78	100	103	125	128	150	153	175	178	200	
ジイソ プロピ ルベン ゼン 転化率 (%)	実施例11	72	66	74	65	72	63	71	62	71	62	70	63	70	62	71	63
	比較例3	73	-	-	58	-	-	-	51	-	-	-	-	-	-	-	50
	実施例12	74	63	72	63	70	62	70	61	69	60	69	61	70	61	70	61
	比較例4	75	-	-	55	-	-	-	53	-	-	-	-	-	-	-	53
	実施例13	71	65	72	65	71	62	71	61	71	60	70	61	70	62	71	61
	実施例14	72	63	71	62	70	62	72	59	71	59	70	60	71	59	71	61
	実施例15	71	68	72	67	70	65	69	64	69	64	68	65	68	64	69	65

比較例 5

触媒を、日揮化学（株）社製のN-401触媒（クロム-マグネシウム-アルミナを触媒成分として含む）に変更した以外は実施例11の反応条件と同じ条件で反応を行い、反応開始3時間後から反応管流出物を補集し、その重量と組成を分析した結果、m-DIPB転化率は25%、メターイソプロペニルクメン収率は7%、メタージイソプロペニルベンゼン収率は0%であった。

比較例 6

触媒を、堺化学（株）社製のST-200触媒（銅-クロムを触媒成分として含む）に変更した以外は比較例5と同様に反応を行なった。その結果、m-DIPB転化率は23%、メターイソプロペニルクメン収率は18%、メタージイソプロペニルベンゼン収率は2%であった。

実施例 16

内径21.5mmのステンレススチール製のチューブ外側を均一に加熱する方式の反応管を用いて、反応を実施した。上記反応管に日産ガードラー触媒（株）社製のStyromax-plus触媒（鉄-カリウム-マグネシウムおよび他成分を触媒成分として含む）を、粒径0.5mmに粉碎して40ml充填し、触媒層の上部に粒径2mmのステアタイトボール30mlを充填して予熱層とした。

反応を始めるに際し、電気炉で触媒層温度および予熱層温度を560℃に加熱した。次いで、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン（以下、1, 3, 5-TIPBと略記する。）を6g/hr、水を240g/hrで予熱層に供給し、気化、蒸発させてから触媒層に導入した。この時の1, 3, 5-TIPBの液空間速度LHSV値は0.16であった。

反応は25時間連続で実施した後、水の流量、反応器温度はそのまま1, 3, 5-TIPBのフィードのみを1時間ストップして触媒再生期間とした。次い

で1, 3, 5-TIPBのフィードを再スタートして反応を行った。この様な反応-触媒再生の期間を繰り返し、トータルで150時間（触媒再生期間を除く）の反応を実施して1, 3, 5-TIPB転化率の測定を行った。反応成績は、反応管留出物を捕集し、反応開始3時間後、25時間後にその重量と組成を分析した結果、1, 3, 5-TIPB転化率と反応時間の関係を表5および図2に示す。

比較例7

触媒の再生期間を設けることなく、連続的に反応した他は実施例16と同様に行った。反応開始3時間後、50時間後、100時間後、150時間後にその重量と組成を分析した結果、1, 3, 5-TIPB転化率はそれぞれ92、71、67、64%であった。

実施例17

触媒再生期間のスチームフィードに代え空気（GHSV=10000）を用いた他は実施例16と同様に行った。結果を表5に示す。

実施例18

実施例16における反応装置を2系列とし、それぞれ触媒再生期間を13時間づつずらして、交互に触媒再生期間を設けた他は実施例16と同様に行った。結果を表5に示す。

表5

反応時間 (Hr)		3	25	28	50	53	75	78	100	103	125	128	150
1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン 転化率 (%)	実施例16	93	76	92	75	93	74	91	76	93	77	94	76
	比較例7	92	-	-	71	-	-	-	67	-	-	-	64
	実施例17	92	75	91	74	93	73	92	75	93	76	93	77
	実施例18	92	80	91	81	92	82	90	80	91	82	93	83

産業上の利用可能性

トリイソプロピルベンゼンからジイソプロピルイソプロペニルベンゼン、イソプロピルジイソプロペニルベンゼンおよび／またはトリイソプロペニルベンゼンを製造する脱水素触媒として、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒、もしくは鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒を用いて反応させることにより、経済的かつ工業的なトリイソプロピルベンゼンの脱水素方法を提供できる。

トリイソプロピルベンゼンまたはジイソプロピルベンゼンの脱水素において、クロムを触媒成分としない環境調和型の上記固体触媒を用い、スチームあるいは酸素や空気による再生期間を設けた断続的反応を実施することにより、従来技術の問題点が解決された、特に該触媒の寿命を延ばした経済的かつ工業的なジイソプロピルベンゼンの脱水素方法を提供でき、産業上優位である。

請 求 の 範 囲

1. トリイソプロピルベンゼンをスチームおよび固体触媒の存在下に高温気相で脱水素し、ジイソプロピルイソプロペニルベンゼン、イソプロピルジイソプロペニルベンゼンおよび／またはトリイソプロペニルベンゼンを製造する方法において、固体触媒が鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とするものであることを特徴とするトリイソプロピルベンゼンの脱水素方法。
2. トリイソプロピルベンゼンが、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンである請求項1記載の方法。
3. 固体触媒が、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする請求項1または2記載の方法。
4. 固体触媒が、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、銅化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の方法。
5. 脱水素反応温度が480～650℃である請求項1～4いずれかに記載の方法。
6. 脱水素反応に際し、原料トリイソプロピルベンゼンとともに供給するスチームの量が、トリイソプロピルベンゼンに対する重量比で5～80倍である請求項1～5いずれかに記載の方法。
7. トリイソプロピルベンゼンの供給量が、LHSVで0.01～1.4である請求項1～6いずれかに記載の方法。
8. トリイソプロピルベンゼンの供給量が、LHSVで0.01～1.0である請求項1～6いずれかに記載の方法。
9. トリイソプロピルベンゼンをスチームおよび固体触媒の存在下に高温気相で脱水素し、ジイソプロピルイソプロペニルベンゼン、イソプロピルジイソプロペニルベンゼンおよび／またはトリイソプロペニルベンゼンを製造する方法において、
該固体触媒が鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とするものであることを特徴とし、かつ

トリイソプロピルベンゼンの断続的な供給により反応期間と触媒再生期間との組合せを行い、

該反応期間においてはトリイソプロピルベンゼンとスチームの2成分が該固体触媒に接触し、かつ該触媒再生期間においてはスチームのみが該固体触媒に接触することを特徴とするトリイソプロピルベンゼンの脱水素方法。

10. 反応期間および触媒再生期間におけるスチームの供給量が、反応期間におけるトリイソプロピルベンゼン供給量に対する重量比で5～80倍である請求項9に記載の方法。

11. 触媒再生期間において、スチームに代えて酸素あるいは空気を用いる請求項9記載の方法。

12. トリイソプロピルベンゼンの供給量が、液空間速度LHSVで0.01～1.4である請求項9～11いずれかに記載の方法。

13. トリイソプロピルベンゼンの供給量が、液空間速度LHSVで0.01～1.0である請求項9～11いずれかに記載の方法。

14. 固体触媒が、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする請求項9～13いずれかに記載の方法。

15. トリイソプロピルベンゼンが、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンである請求項9～14いずれかに記載の方法。

16. 固体触媒が、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、銅化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項9～15いずれかに記載の方法。

17. ジイソプロピルベンゼンをスチームおよび固体触媒の存在下に高温気相で脱水素し、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンを製造する方法において、

該固体触媒が鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とするものであることを特徴とし、かつ、

ジイソプロピルベンゼンの断続的な供給により反応期間と触媒再生期間との組合せを行い、

該反応期間においてはジイソプロピルベンゼンとスチームの2成分が該固体触媒に接触し、かつ該触媒再生期間においてはスチームのみが該固体触媒に接触することを特徴とするジイソプロピルベンゼンの脱水素方法。

18. 反応期間および触媒再生期間におけるスチームの供給量が、反応期間におけるジイソプロピルベンゼン供給量に対する重量比で3～60倍である請求項17に記載の方法。

19. 触媒再生期間において、スチームに代えて酸素あるいは空気を用いる請求項17記載の方法。

20. ジイソプロピルベンゼンの供給量が、液空間速度LHSVで0.01～1.4である請求項17～19いずれかに記載の方法。

21. ジイソプロピルベンゼンの供給量が、液空間速度LHSVで0.1～1.0である請求項17～19いずれかに記載の方法。

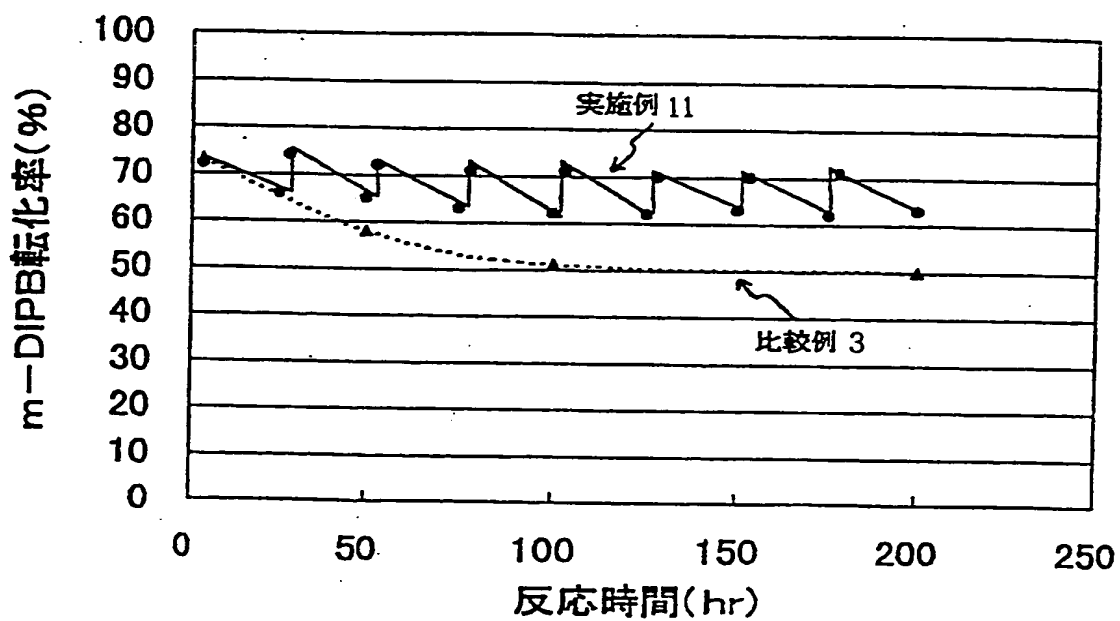
22. 固体触媒が、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする請求項17～21いずれかに記載の方法。

23. ジイソプロピルベンゼンが、メタージイソプロピルベンゼンであり、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンが、それぞれメタージイソプロペニルクメンおよびメタージイソプロペニルベンゼンである請求項17～22いずれかに記載の方法。

24. ジイソプロピルベンゼンが、パラージイソプロピルベンゼンであり、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンが、それぞれパラージイソプロペニルクメンおよびパラージイソプロペニルベンゼンである請求項17～22いずれかに記載の方法。

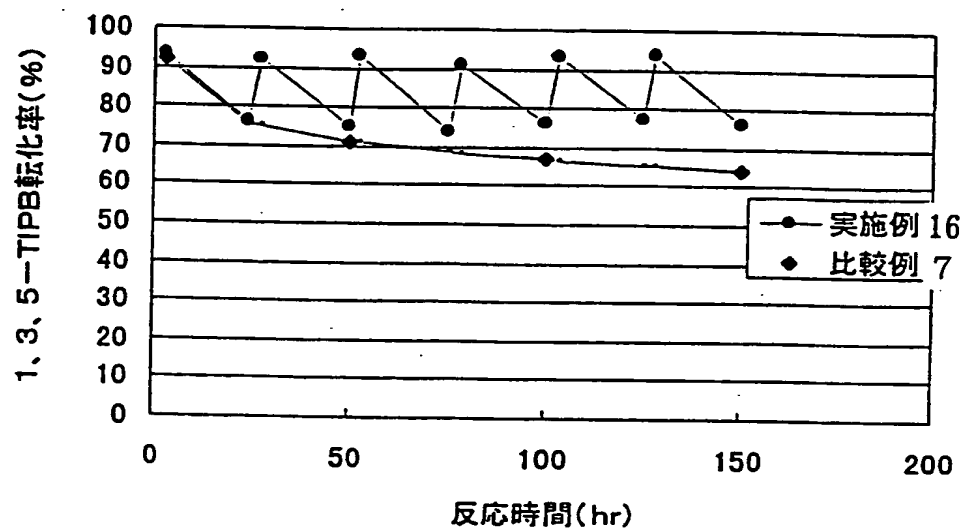
25. 固体触媒が、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、銅化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項17～24いずれかに記載の方法。

図 1



m-DIPB 転化率の経時変化

図 2



1, 3, 5-TIPB 転化率の経時変化

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C15/44, 5/333, B01J38/06, 23/94//C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C15/44, 5/333, B01J38/06, 23/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN)
REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 4681892, A (BAYER AG); 21 July, 1987 (21.07.87), pages 9 to 12 & DE, 3509547, A1 & EP, 195300, A2 & DK, 8601184, A & ZA, 8601913, A & HU, 41222, A & JP, 61-225173, A	1-25
A	US, 4528413, A (GOODYEAR TIRE AND RUBBER Co.), 09 July, 1985 (09.07.85) & CA, 1234841, A & EP, 155223, A1 & JP, 60-204733, A	17-25
A	US, 3429941, A (TEXACO INC.), 25 February, 1969 (25.02.69) (Family: none)	17-25
A	EP, 177832, A (Nissan Girdler Catalyst Co., Ltd.), 16 April, 1986 (16.04.86) & JP, 61-90741, A & CN, 8602324, A	1-25
A	US, 3907916, A (DOW CHEM. Co.), 23 September, 1975 (23.09.75) & BE, 832728, A & DE, 2538118, A	1-25



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2000 (27.11.00)

Date of mailing of the international search report
12 December, 2000 (12.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& NL, 7510003, A & BR, 7505574, A & JP, 52-31037, A & FR, 2322116, A & GB, 1499839, A & CA, 1046481, A	
A	JP, 5-246908, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 September, 1993 (24.09.93) (Family: none)	1-25
A	WO, 99/3806, A1 (Mitsubishi Chemical Corporation), 28 January, 1999 (28.01.99) & JP, 11-80045, A & AU, 9881308, A	1-25
A	WO, 91/6366, A1 (DOW CHEM. Co.), 16 May, 1991 (16.05.91) & EP, 495857, A1 & JP, 5-504907, A & BR, 9007795, A & US, 5258348, A & US, 5354935, A	1-25

08/06

特 許 協 力 条 約

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 MC100P275A	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05870	国際出願日 (日.月.年) 30.08.00	優先日 (日.月.年) 31.08.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ C07C15/44, 5/333, B01J38/06, 23/94 //C07B61/00		
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u> </u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 30.08.00	国際予備審査報告を作成した日 29.05.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 星 野 紹 英 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 8217

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-25	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1-25	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-25	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

「鉄化合物及びカリウム化合物を主成分とする触媒を使用した気相脱水素反応を、トリイソプロピルベンゼン又はジイソプロピルベンゼンに適用すること」については、国際調査報告で引用された文献のいずれの文献にも記載されておらず、かつ、当業者にとって自明なものでもないので、請求の範囲1~25は新規性及び進歩性を有する。

PATENT COOPERATION TREATY

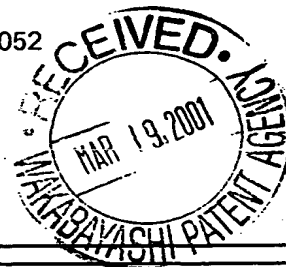
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 08 March 2001 (08.03.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference MCI00P275A			
International application No. PCT/JP00/05870	International filing date (day/month/year) 30 August 2000 (30.08.00)	Priority date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
08 March 2001 (08.03.01) under No. WO 01/16062

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

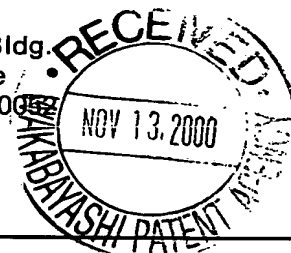
PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0002
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 03 November 2000 (03.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference MCI00P275A	
International application No. PCT/JP00/05870	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED et al	International filing date (day/month/year) 30 August 2000 (30.08.00) Priority date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
31 Augu 1999 (31.08.99)	11/244670	JP	13 Octo 2000 (13.10.00)
11 Nove 1999 (11.11.99)	11/320411	JP	13 Octo 2000 (13.10.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Magda BOUACHA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

B.1

47
K
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference MCI00P275A	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05870	International filing date (day/month/year) 30 August 2000 (30.08.00)	Priority date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 15/44, 5/333, B01J 38/06, 23/94 // C07B 61/00		
Applicant MITSUI CHEMICALS, INCORPORATED		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 30 August 2000 (30.08.00)	Date of completion of this report 29 May 2001 (29.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-25	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-25	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-25	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

“Applying the vapor phase dehydrogenation reaction using a catalyst mainly containing an iron compound and a potassium compound to triisopropylbenzene or diisopropylbenzene” is neither described in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art. So, the subject matters of claims 1-25 appear to be novel and to involve an inventive step.

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 MC100P275A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05870	国際出願日 (日.月.年) 30.08.00	優先日 (日.月.年) 31.08.99
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07C15/44, 5/333, B01J38/06, 23/94//C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07C15/44, 5/333, B01J38/06, 23/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 4681892, A (BAYER AG), 21. 7月. 1987 (21. 07. 87), 第9~12頁 &DE, 3509547, A1&EP, 195300, A2 &DK, 8601184, A &ZA, 8601913, A &HU, 41222, A &JP, 61-225173, A	1-25
A	US, 4528413, A (GOODYEAR TIRE AND RUBBER Co.), 9. 7月. 1985 (09. 07. 85) &CA, 1234841, A &EP, 155223, A1 &JP, 60-204733, A	17-25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 00

国際調査報告の発送日

12.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

星 野 糸 昭 英 印

4H

8217

電話番号 03-3581-1101 内線 3441

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 3429941, A (TEXACO INC.), 25. 2月. 1969 (25. 02. 69) (ファミリーなし)	17-25
A	EP, 177832, A (日産ガードラー触媒株式会社) , 16. 4月. 1986 (16. 04. 86) & JP, 61-90741, A & CN, 8602324, A	1-25
A	US, 3907916, A (DOW CHEM. Co.) , 23. 9月. 1975 (23. 09. 75) & BE, 832728, A & DE, 2538118, A & NL, 7510003, A & BR, 7505574, A & JP, 52-31037, A & FR, 2322116, A & GB, 1499839, A & CA, 1046481, A	1-25
A	JP, 5-246908, A (旭化成株式会社) , 24. 9月. 1993 (24. 09. 93) (ファミリーなし)	1-25
A	WO, 99/3806, A1 (三菱化学株式会社) , 28. 1月. 1999 (28. 01. 99) & JP, 11-80045, A & AU, 9881308, A	1-25
A	WO, 91/6366, A1 (DOW CHEM. Co.) , 16. 5月. 1991 (16. 05. 91) & EP, 495857, A1 & JP, 5-504907, A & BR, 9007795, A & US, 5258348, A & US, 5354935, A	1-25

(54) PRODUCTION OF 1,1,3,4,4,6-HEXAMETHYLTETRALIN

(11) 5-246905 (A) (43) 24.9.1993 (19) JP

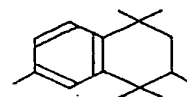
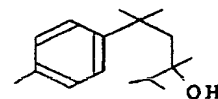
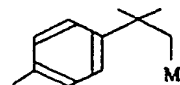
(21) Appl. No. 4-81560 (22) 3.3.1992

(71) KURARAY CO LTD (72) HIDEJI IWASAKI(2)

(51) Int. Cl.⁵. C07C13/48, B01J27/10, C07C1/24//C07B61/00, C07C29/40, C07C31/133, C07C33/20

PURPOSE: To produce 1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin useful as a synthetic intermediate for musky perfumes in good yield.

CONSTITUTION: An organometallic compound of formula I (M is magnesium chloride or lithium atom) and methyl isopropyl ketone are subjected to the addition reaction in the presence of cerium chloride in an amount of 0.01-0.5mol based on 1mol compound of formula I in a solvent such as an aromatic hydrocarbon or ethers, preferably at -10 to +20°C temperature to provide 2,3,5-trimethyl-3-hydroxy-5-tolylhexane of formula II. The resultant addition reactional solution is then washed with water to remove the solvent. A hydrocarbon solvent is further added to the obtained reactional solution and the prepared solution is subsequently dropped into a suspension of sulfuric acid in a hydrocarbon solvent to carry out the cyclodehydration at 0-100°C, preferably 20-50°C temperature. Thereby, the objective compound of formula III is obtained. The compound of formula I is obtained by reacting 1-chloro-2-methyl-2-tolylpropane with an equivalent magnesium or 2 equivalents lithium.

**(54) METHOD FOR ISOMERIZING 1-METHYLNAPHTHALENE**

(11) 5-246907 (A) (43) 24.9.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-50907 (22) 9.3.1992

(71) KAWASAKI STEEL CORP (72) TOSHIHIDE SUZUKI(2)

(51) Int. Cl.⁵. C07C15/24, B01J23/40, B01J23/74, B01J23/86, C07C5/27//C07B61/00

PURPOSE: To obtain a method for isomerizing 1-methylnaphthalene (1-MN) to 2-MN while retaining the activity of a catalyst used in isomerizing the 1-MN in an oil containing the 1-MN for a long period.

CONSTITUTION: The objective method for isomerizing 1-methylnaphthalene is characterized by subjecting an oil containing the 1-methylnaphthalene to a hydrogenating step as a pretreating step for the isomerizing reaction in a method for isomerizing the oil containing the 1-methylnaphthalene.

(54) PRODUCTION OF ALKENYLBENZENE

(11) 5-246908 (A) (43) 24.9.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-80327 (22) 3.3.1992

(71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) JIRO KINOSHITA(1)

(51) Int. Cl.⁵. C07C15/44, B01J27/232, C07C5/333, C07C15/46//C07B61/00

PURPOSE: To industrially and stably produce an alkenylbenzene under reactional conditions in which the ratio of alkenylbenzene/raw material alkylbenzene is reduced with high productivity in a method for producing the alkenylbenzene using an isothermal reactor.

CONSTITUTION: The objective method for producing an alkenylbenzene comprises the arrangement of 20-40vol.% dehydration catalyst with <20wt.% content of K₂CO₃ and 80-60vol.% dehydration catalyst with ≥20wt.% content of the K₂CO₃ in the increasing order of the potassium content from the inlet part of an isothermal reactor therein in a method for producing the alkenylbenzene at a high temperature in the presence of the dehydration catalyst and steam by using the isothermal reactor.